

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/059206 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 69/00 市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 北山 雅博 (KI-TAYAMA,Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 磯崎 敏夫 (ISOZAKI,Toshio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00138
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 11 日 (11.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA,Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.  
特願2001-016693 2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 野寺 明夫 (NODERA,Akio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

(57) Abstract: A flame-retardant polycarbonate resin composition which is excellent in flame retardancy and long-term retention of antistatic properties. It comprises (A) a polycarbonate resin, (B) an acid/base-containing aromatic vinyl resin, and (C) a silicone compound having a reactive group.

(57) 要約:

本発明は、難燃性に優れ、かつ帯電防止性能の持続性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品に関するものであり、(A) ポリカーボネート樹脂、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂、および (C) 反応性基を有するシリコン化合物からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

WO 02/059206 A1

## 明 細 書

### 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品

#### 技術分野

本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物とその成形品に関する。  
さらに詳しくは、難燃性に優れ、かつ帯電防止性能の持続性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびその成形品に関する。

#### 背景技術

ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃特性や耐熱性、電気的特性、寸法安定性などに優れていることから、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野、自動車分野、照明機器分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。このポリカーボネート樹脂は、それ自体が自己消火性樹脂ではあるが、OA機器などの電気・電子機器、自動車部品、照明機器部品などの素材として使用する場合、安全性のさらなる向上のために、難燃性の程度をより高めることが要請されている。

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上させる方法として、ハロゲン化ビスフェノールAやハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率が高いことから、酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかしながら、近年、安全性や廃棄物の焼却時に環境への影響が大きいことから、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が要請されている。そこで、非ハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合すると、難燃性に優れると同時に可塑剤としての作用もあることから、この有機リン酸エステル化合物を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提案されている。

ところで、この有機リン酸エステル化合物を用いてポリカーボネート樹脂を難燃化するためには、有機リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は、成形温度が高くかつ熔融粘度も高いため、成形品の薄肉化、大型化に対応するためには、ますます成形温度を高くすることが必要になる。したがって、この有機リン酸エステル化合物は、難燃性に寄与するが、ポリカーボネート樹脂の成形加工時に、金型に付着したり、ガスの発生を招くなど、成形環境や成形品の外観上必ずしも十分でない場合がある。また、この有機リン酸エステル化合物を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の成形品は、高温履歴や高温高湿履歴に伴って衝撃強度の低下を招いたり、変色するという問題がある。

そこで、このような課題の解決のため、特開昭50-98546号公報においては、少量の重合体状芳香族スルホン酸の金属塩、例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩を配合することによりポリカーボネート樹脂を難燃化することを提案している。しかしながら、ポリスチレンを通常の手法でスルホン化し、さらに水酸化ナトリウムで中和して得られるポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩を用いてポリカーボネート樹脂の難燃化をはかると、難燃性に優れたものが得られるが、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩の分散性が劣ることに起因して成形品の外観不良を招くという難点がある。

また、このような難燃性ポリカーボネート樹脂組成物においては、ポリカーボネート樹脂が本来的に有している高い物理的性質を維持した難燃性成形素材の開発が要請されており、このような要請に応えるため、例えば、特開平8-176425号公報では、ポリカーボネート樹脂に有機アルカリ金属塩または有機アルカリ土類金属塩、およびオルガノポリシロキサンを配合した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提案している。しかしながら、この場合には、その難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形して

なる成形品の表面に埃が付着しやすいという難点がある。

このようなことから、難燃性に優れ、かつ埃が付着することのない帯電防止性能の持続性に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の開発が要請されている。

本発明は、難燃性に優れ、かつ埃が付着することのない帯電防止性能の持続性に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、その成形品を提供することを目的とするものである。

### 発明の開示

本発明者らは、上記の課題解決のために種々検討した結果、ポリカーボネート樹脂と、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂および反応性基を有するシリコン化合物を特定の組成割合で配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物によれば、上記目的を達成することができることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

〔１〕（Ａ）成分としてポリカーボネート樹脂 ９０～９９．９質量％、（Ｂ）成分として酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 ０．０５～５質量％および（Ｃ）成分として反応性基を有するシリコン化合物 ０．０５～５質量％からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔２〕（Ａ）成分のポリカーボネート樹脂が、オルガノシロキサンに由来する構造単位を有するポリカーボネート共重合体樹脂である前記〔１〕に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔３〕（Ｂ）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂が、ポリスチレンスルホン酸金属塩である前記〔１〕または〔２〕に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔４〕（Ｃ）成分の反応性基を有するシリコン化合物が、反応性基を有し、かつフェニル基を有するシリコン化合物である前記〔１〕～〔３〕

のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔5〕（C）成分の反応性基を有するシリコン化合物が、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される1種または2種以上の反応性基を有するシリコン化合物である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔6〕さらに、（D）成分として酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される1種または2種以上の安定剤を添加してなる前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

〔7〕前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形品。

〔8〕成形品が、電気・電子機器用部品、自動車用部品または照明機器用部品である前記〔7〕に記載の成形品。

〔9〕成形品が、自動車のヘッドランプレンズである前記〔7〕に記載の成形品。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、（A）成分のポリカーボネート樹脂90～99.9質量%と、（B）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂0.05～5質量%、および（C）成分の反応性基を有するシリコン化合物0.05～5質量%からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。そして、これら（A）、（B）、（C）成分の特定な組成割合からなる基本的な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、さらに、必要に応じて（D）成分として、酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される1種または2種以上の安定剤を添加することができる。

つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する（A）成分のポリカーボネート樹脂、（B）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹

脂、(C)成分の反応性基を有するシリコン化合物および(D)成分の安定剤について、詳細に説明する。

#### (A) ポリカーボネート樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の原料として用いる(A)成分のポリカーボネート樹脂としては、特に制約はなく、種々の構造単位を有するポリカーボネート樹脂が挙げられる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは溶融法により反応させて製造したものを使用することができる。

この二価フェノールとしては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコールなどが挙げられる。これら2価フェノールの中でも、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、さらに2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主原料としたものが特に好ましい。

また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライドやカルボニルエステル、ハロホルメートなどが挙げられる。具体的には、ホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

また、このポリカーボネート樹脂は、その重合体鎖の分子構造が直鎖構造であるもののほか、分岐構造を有していてもよい。このような分岐構造を導入するための分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)などを用いることができる。また、分子量調節剤として、フェノールやp-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどを用いることができる。

さらに、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、上記の二価フェノールのみを用いて製造された単独重合体のほか、ポリカーボネート構造単位とポリオルガノシロキサン構造単位を有する共重合体、あるいはこれら単独重合体と共重合体からなる樹脂組成物であってもよい。また、テレフタル酸などの二官能性カルボン酸やそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下にポリカーボネートの重合反応を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。さらに、種々の構造単位を有するポリカーボネート樹脂を溶融混練して得られる樹脂組成物を用いることもできる。なお、本発明における(A)成分のポリカーボネート樹脂としては、その構造単位中に実質的にハロゲン原子が含まれないものが好適に用いられる。

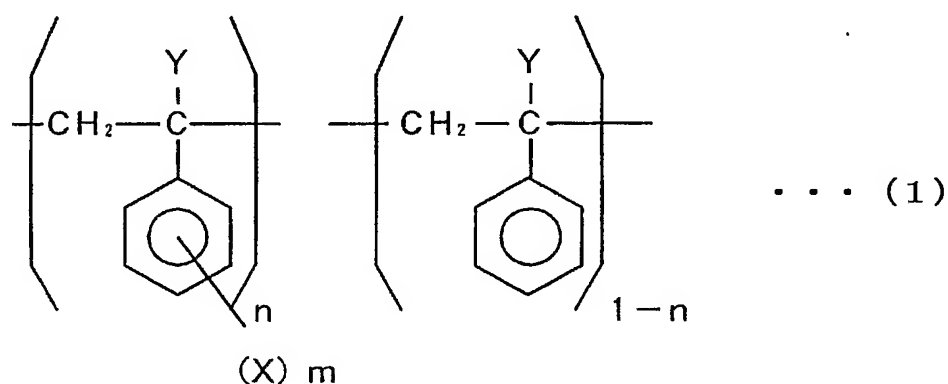
そして、この(A)成分として用いるポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が10,000~100,000であるものが好ましい。それは、この粘度平均分子量が10,000未満であると、得られる樹脂組成物の熱的性質や機械的性質が充分でなく、またこの粘度平均分子量が100,000を超えるものでは、得られる樹脂組成物の成形加工性が低下するからである。このポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、より好ましくは11,000~40,000であり、さらに好ましくは12,000~30,000である。

## (B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の原料として用いる (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、芳香族ビニル系樹脂の重合体鎖における芳香環の水素原子の一部を酸塩基で置換した構造を有する芳香族ビニル系樹脂が好適に用いられる。この芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合樹脂などの重合体鎖中に少なくともスチレンに由来する構造単位を有する芳香族ビニル系樹脂を用いることができる。これらの中でも、特にポリスチレン樹脂が好ましい。

そして、この芳香族ビニル系樹脂における芳香環の水素原子に置換される酸塩基としては、例えば、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。また、これら酸塩基の置換比率については、特に制約はなく、例えば、10～100%の範囲内で適宜選択することができる。

つぎに、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂として好適な酸塩基含有ポリスチレン樹脂については、下記一般式 (1)





〔式（１）中、Xは酸塩基を示し、Yは水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を示す。また、mは１～５の整数を示し、nは酸塩基で置換されたスチレンに由来する構造単位のマール分率を表し、 $0 < n \leq 1$ である。〕で表される酸塩基含有ポリスチレン樹脂が好適に用いられる。

この一般式（１）において、Xが表わす酸塩基としては、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基が好ましく、これら酸のナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、亜鉛塩、錫塩、アンモニウム塩などが好適なものとして挙げられる。また、一般式（１）におけるYとしては、水素原子が好ましいが、炭化水素基としてはメチル基が特に好ましい。

つぎに、この（Ｂ）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の製造方法については、単量体としてスルホン基などを有する芳香族ビニル系単量体またはこれらと共重合可能な他の単量体とを重合または共重合した後、塩基性物質で中和する方法によることができる。また、芳香族ビニル系重合体または芳香族ビニル系共重合体、あるいはそれらの混合物をスルホン化し、塩基性物質で中和する方法によることもできる。この芳香族ビニル系重合体をスルホン化した後に中和する方法による場合には、例えば、ポリスチレン樹脂の１，２－ジクロロエタン溶液に無水硫酸を加えて反応させることによりポリスチレンスルホン酸を製造し、ついで、これを水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどの塩基性物質で中和し、精製することにより酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を得ることができる。

ここで、上記（Ｂ）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂としては、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂中に含有される無機金属塩を５質量％未満、好ましくは３質量％未満に減少させたものがより好適に用いられる。それは、この芳香族ビニル系樹脂、例えばポリスチレンをスルホン化した後に水酸化ナトリウムにより中和したのみでは、副生した硫酸ナトリウムが、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム中に残存し、その硫酸ナトリウムの含

有率が5質量%を超えると、これを用いて得られる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の機械的性質や熱的性質、電気的性質が低下したり、成形品の外観不良を招くようになるからである。このポリスチレンスルホン酸ナトリウムの精製は、溶媒を用いて再結晶する方法や、副生した硫酸ナトリウムを濾別する方法、あるいはイオン交換剤、キレート剤、吸着剤による処理などにより行うことができる。

また、この(B)成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂としては、その重量平均分子量が1,000~300,000であるものが好適に用いられる。それは、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均分子量が1,000未満であると、これを配合成分として用いた樹脂組成物の物理的性質の低下を招き、また、この酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均分子量が300,000を超えると、これを配合成分として用いた樹脂組成物の流動性が悪くなって生産性の低下を招くようになるからである。

#### (C) 反応性基含有シリコン化合物

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の原料に用いる(C)成分としては、反応性基を有するシリコン化合物を使用するのであるが、これは、反応性基を持たないシリコン化合物を(C)成分とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物では、ポリカーボネート樹脂の有する優れた特性である透明性を維持することができなくなるからである。この反応性基を有するシリコン化合物としては、メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される1種または2種以上の反応性基を有するシリコン化合物が特に好適に用いられる。

また、このシリコン化合物としては、その屈折率が1.45~1.55の範囲にあるものが好ましく、このような屈折率を持ち、かつ反応性基を有するシリコン化合物を(C)成分として使用すると、その難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の透明性が良好になり、殊に高い透明性の要求

される成形品の素材として有用性の高い難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

そして、この（C）成分として用いるシリコン化合物は、その分子の主鎖における珪素原子にフェニル基が結合した形態を有するものが、この（C）成分を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物において、ポリカーボネート樹脂の有する優れた特性を十分に維持することができることから、より好ましい化合物である。具体的な化合物としては、ポリメチルフェニルシロキサン構造やポリジフェニルシロキサン構造からなる主鎖を有し、その分子末端またはその側鎖に、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基から選択される1種または2種以上の反応性基を有するシリコン化合物である。

また、このシリコン化合物としては、その数平均分子量が200以上、好ましくは500～5,000,000の範囲のものである。そして、その形態としては、オイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペリット状など任意のものをを用いることができる。

#### （D）安定剤

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に必要な応じて添加する（D）成分の安定剤としては、酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される1種または2種以上の化合物を用いることができる。

この酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤やフェノール系酸化防止剤が特に好適に用いられる。このリン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルノニルホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシル）ホスファイト、2，2'-エチリデンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェノール）フルオ

ロホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ（トリデシル）ホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリス（イソデシル）ホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールドデシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールトリデシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールテトラデシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールペンタデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイト、ビス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ヘンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリル-ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、3, 4, 5, 6-ジベンゾ-1, 2-オキサホスファン-2-オキシドなどが挙げられる。

また、フェノール系酸化防止剤としては、例えば、*n*-オクタデシル-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどのヒンダードフェノール類が挙げられる。

そして、紫外線吸収剤としては、例えば、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5

’-t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2’-ヒドロキシ-5’-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2’-ヒドロキシ-3’ , 5’-ジ-t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2’-ヒドロキシ-3’ , 5’-ジ-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2’-ヒドロキシ-3’-ドデシル-5’-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2’-ヒドロキシ-3’ , 5’-ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2’-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、フェニルサリチレート、p-t-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチレート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤などが挙げられる。

この(D)成分の安定剤としては、上記の酸化防止剤や紫外線吸収剤のほか、ラジカル捕捉剤や酸中和剤を単独で、あるいはこれら酸化防止剤や紫外線吸収剤と併用することもできる。

つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物における各成分の組成割合については、(A)成分のポリカーボネート樹脂は、その組成割合を90~99.9質量%とする。(A)成分のこのように高い組成割合とすることにより、ポリカーボネート樹脂が本来的に有する高い透明性や、耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性、寸法安定性などの優れた特性を維持することができるのである。また、(B)成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、その組成割合を0.05~5質量%とする。この(B)成分は、このように比較的低い組成割合としても、実用上十分に高い難燃性を付与することができると同時に、この難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形品とした場合に、その成形品表面への埃の付着防止に十分な帯電防止性能の持続性を付与することができる。

すなわち、この(B)成分の組成割合が0.05質量%未満であると実

用上充分な難燃性が得られず、また、その組成割合が5質量%を超えると透明性や耐衝撃特性などの低下を招くほか、その成形品への帯電防止性能の持続性の付与が不十分となる。そして、この（B）成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の組成割合は、さらに0.5～3質量%とすることが好ましく、そのような樹脂組成物からなる成形品の表面への埃の付着を防止する帯電防止性能の持続性を一層高めることができる。

また、（C）成分の反応性基を有するシリコン化合物は、その組成割合を0.05～5質量%とすることによって、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の熔融滴下を抑止することができる。すなわち、この（C）成分の組成割合が0.05質量%未満であると、その場合に得られる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の熔融滴下を十分に抑止することができず、また、その組成割合が5質量%を超えると透明性や耐衝撃特性などの低下を招くようになる。

さらに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の（A）～（C）の各成分からなる基本的な組成物に、（D）成分として酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される1種または2種以上の安定剤を添加することによって、その色調や耐候性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物とすることができる。この（D）成分の安定剤の配合割合は、基本成分である（A）～（C）成分の合計100質量部に対して、0.0001～1質量部、好ましくは0.001～0.5質量部とすればよい。

つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を製造する方法については、上記（A）～（C）の各成分を上記の配合割合で、さらに必要に応じて（D）成分を適宜配合し、混合および熔融混練すればよい。ここでの各成分の配合や混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダーやドラムタンブラーなどで予備混合し、ついで、バンバリーミキサーや単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダなどにより、熔融混練する方法によることができる。この

溶融混練温度は、240～300℃の範囲で適宜選択すればよい。さらに、この溶融混練物の成形は、押出成形機、特にベント式押出成形機によりストランド状に押出した後、切断してペレット化する方法によるのが好ましい。

そして、このようにして得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを用いて射出成形法や、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法などにより各種成形品を製造することができる。

このようにして得られる本発明の成形品は、難燃性に優れ、かつ埃が付着することのない帯電防止性能の持続性に優れることから、このような特性を有することの要請されている電子・電気機器、例えば、複写機、ファクシミリ、テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどのハウジングまたは部品、さらに、透明性を高めた成形品では、自動車部品、殊にヘッドランプレンズや照明機器部品などとして好適に用いることができる。

つぎに、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

#### 〔実施例1～8〕

##### 〔1〕 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造

原料の(A)～(C)の各成分および添加剤の(D)成分を、第1表に示す配合割合〔ただし、(A)～(C)成分はいずれも質量%、(D)成分は(A)～(C)成分の合計100質量部あたりの質量部を示す。〕において配合し、ベント式二軸押出成形機（東芝機械社製：TEM35）に供給し、280℃で溶融混練し、ストランド状に押出した後に切断して、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

つぎに、得られたペレットを、120℃で12時間乾燥した後、成形温度270℃、金型温度80℃において射出成形し、各種試験片とした。

ここでは、原料の (A) ~ (C) の各成分および添加剤の (D) 成分として、下記のものを用いた。

(A) ポリカーボネート樹脂

(A-1) 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンに由来する構造単位を有し、直鎖状構造で、粘度平均分子量が 19, 000 であり、J I S K 7210 に準拠して、荷重 2160 g、温度 280℃において測定したメルトフローレートが 19 g/10 分であるポリカーボネート樹脂。

(A-2) ジメチルシロキサンに由来する構造単位が 30 であるブロックを 4 質量%含有し、他は 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンに由来する構造単位からなり、直鎖状構造であって、粘度平均分子量が 15, 000 であるポリカーボネート樹脂。

(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂

(B-1) 重量平均分子量が 20, 000 であり、かつスルホン化率が 100% であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム。

(B-2) 重量平均分子量が 20, 000 であり、かつスルホン化率が 40% であるポリスチレンスルホン酸カリウム。

(B-3) 重量平均分子量が 20, 000 であり、かつスルホン化率が 40% であるポリスチレンスルホン酸カリウムの濃度 30 質量%の水溶液。

(C) 官能基含有シリコーン化合物

(C-1) 屈折率が 1.51 であり、かつ官能基としてビニル基とメトキシ基を含有するメチルフェニルシリコーン [信越化学工業社製: KR 219]。

(C-2) 屈折率が 1.49 であり、かつ官能基としてメトキシ基を含有するメチルフェニルシリコーン [東レダウコーニング社製: DC 3037]。



## (D) 安定剤

(D-1) オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート [チバ・スペシャリティー社製: I f g n o x 1 0 7 6]。

(D-2) トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト [チバ・スペシャリティー社製: I r g a f o s 1 6 8]。

(D-3) 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール [チバ・スペシャリティー社製: T I N U V I N 3 2 9]。

(D-4) 2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシル) オキシフェノール [チバ・スペシャリティー社製: T I N U V I N 1 5 7 7]。

## [2] 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価

上記 [1] で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の試験片を用いて、下記の各項目について性能の評価をした。これら結果を第1表に示す。

### (1) アイゾット衝撃強度

A S T M D 2 5 6 に準拠し、試験片として肉厚 3. 1 8 mm のものを用い、2 3 °C において測定した。

### (2) イエロー インデックス

J I S K 7 1 0 3 に準拠し、試験片として、8 0 × 8 0 mm、厚さ 3 mm の角板を用い、日本電色工業社製の試験機により測定した。なお、第1表においては、Y I として表示した。

### (3) ヘーズ

J I S K 7 1 0 5 に準拠し、試験片として、2 5 × 2 5 mm、厚さ 3. 2 mm の角板を用い、日本電色工業社製の試験機により、平行光線透過率を測定した。

#### (4) 帯電圧半減期

試験片として、 $25 \times 35$  mm、厚さ 3 mm の角板を用い、これに印加電圧 9 kV において 1 分間帯電させ、帯電圧に対して、放電中断後の電位が半分になる時間 (秒) を測定した。

#### (5) 水洗い後の帯電圧半減期

上記 (4) で用いた試験片を、 $23^{\circ}\text{C}$  の水により 1 分間水洗した後、付着した水を拭きとって、これに印加電圧 9 kV において 1 分間帯電させ、帯電圧に対して、放電中断後の電位が半分になる時間 (秒) を測定した。

#### (6) 耐光性

キセノンウェザーメーター [アトラス社製: CI 65, 出力 6.5 kW] におけるブラックパネル上で、試験片を  $63^{\circ}\text{C}$  において 300 時間暴露した後、JIS K 7103 に準拠して、色差計により耐光処理後の試験片の色相 (L, a, b) を測定し、色相変化 ( $\Delta E$ ) を求めた。

#### (7) 難燃性

試験片として、厚さ 1.5 mm のものを用い、アンダーライターズラボラトリ・サブジェクト 94 に従って、垂直燃焼試験を行った。

#### (8) 酸素指数

JIS K 7201 に準拠して測定した。

#### [比較例 1～8]

##### [1] 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造

原料および添加剤の各成分を、第 2 表に示す配合割合 (実施例と同様) において配合し、ベント式二軸押出成形機 (東芝機械社製: TEM 35) に供給し、 $280^{\circ}\text{C}$  で溶融混練し、ストランド状に押出した後に切断して、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

つぎに、得られたペレットを、 $120^{\circ}\text{C}$  で 12 時間乾燥した後、成形温度  $270^{\circ}\text{C}$ 、金型温度  $80^{\circ}\text{C}$  において射出成形し、試験片および成形品とした。

ここでは、原料および添加剤の各成分として、下記のものを用いた。

(A) ポリカーボネート樹脂

実施例 1～8 における (A-1) と同一のポリカーボネート樹脂。

(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂

実施例 1～8 における (B-2) と同一の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂、および下記の金属塩。

(B-4) パーフルオロブタンスルホン酸カリウム〔大日本インキ化学工業社製：メガファック F 1 1 4〕。

(B-5) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔竹本油脂社製：エレカット S 4 1 2-2〕。

(C) 官能基含有シリコン化合物

(C-3) 官能基を持たないジメチルシリコン〔東レダウコーニング社製：SH 2 0 0〕。

(E) その他の成分

(E-1) ポリテトラフルオロエチレン〔旭硝子社製：C D 0 7 6〕。

〔2〕 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の評価

上記〔1〕で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の試験片を用いて、上記実施例 1～8 における各項目について性能の評価をした。これら結果を第 2 表に示す。

第 1 表

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組	(A-1)	99.5	98.5	98.5	98.0	98.0	96.7	
	(A-2)							99.6
	(B-1)	0.2						0.1
	(B-2)		1.0	1.0	1.0	1.0		
成	(B-3)						3.0	
	(C-1)	0.3	0.5	0.5	0.5		0.3	
	(C-2)					0.5		0.3
	(D-1)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評	(D-2)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(D-3)				0.3			
	(D-4)					0.3	0.3	0.3
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	85	80	85	80	85	80	85
価	イエロー・インデックス	10	5	2	3	3	5	2
	ヘーズ	7	4	2	2	2	5	5
	帯電圧半減期 (秒)	300	15	10	10	5	20	10
	水洗後の帯電圧半減期 (秒)	280	15	10	10	5	20	10
耐	光性	12	15	10	6	4	4	3
	難燃性 [UL94]	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	難燃性 [酸素指数]	36	35	36	36	36	35	37
								38

第 2 表

比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組	A (A-1)	99.0	99.5	93.5	93.0	98.5	98.5	98.5
	(B-2)	1.0		6.0	1.0	1.0		
	(B-4)						1.0	
	(B-5)							1.0
	(C-1)		0.5	0.5	6.0		0.5	0.5
成	(C-3)					0.5		1.0
	(E-1)							
	(D-1)					0.1	0.1	0.1
	(D-2)					0.1	0.1	0.1
	(D-3)							
価	(D-4)					0.3	0.3	0.3
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	75	85	30	25	75	75	10
	イエロー・インデックス	8	2	20	10	12	15	20
	ヘーズ	10	2	25	40	90	90	90
	帯電圧半減期 (秒)	25	無限大	5	10	30	無限大	3
評	水洗後の帯電圧半減期 (秒)	25	無限大	5	10	30	無限大	無限大
	耐光性	18	8	30	13	4	4	3
	難燃性 [UL94]	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	難燃性 [酸素指数]	35	30	31	34	33	35	34
								27

### 産業上の利用分野

本発明によれば、難燃性に優れ、かつ埃が付着することのない帯電防止性能の持続性に優れた成形品を得ることのできる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物と、その成形品を提供することができる。

## 請求の範囲

1. (A) 成分としてポリカーボネート樹脂 90～99.9 質量%、(B) 成分として酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0.05～5 質量%および (C) 成分として反応性基を有するシリコン化合物 0.05～5 質量%からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
2. (A) 成分のポリカーボネート樹脂が、オルガノシロキサンに由来する構造単位を有するポリカーボネート共重合体樹脂である請求項 1 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
3. (B) 成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂が、ポリスチレンスルホン酸金属塩である請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
4. (C) 成分の反応性基を有するシリコン化合物が、反応性基を有し、かつフェニル基を有するシリコン化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
5. (C) 成分の反応性基を有するシリコン化合物が、アルコキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびビニル基の群から選択される 1 種または 2 種以上の反応性基を有するシリコン化合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
6. さらに、(D) 成分として酸化防止剤および紫外線吸収剤の群から選択される 1 種または 2 種以上の安定剤を添加してなる請求項 1～5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
7. 請求項 1～6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる成形品。
8. 成形品が、電気・電子機器用部品、自動車用部品または照明機器用部品である請求項 7 に記載の成形品。
9. 成形品が、自動車のヘッドランプレンズである請求項 7 に記載の成

形品。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00138

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-172063 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Column 1, lines 2 to 19; column 12, lines 13 to 21; column 15, lines 8 to 14; column 19, line 47 to column 20, line 1 (Family: none)	1, 3-8 2, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 2002 (26.04.02)Date of mailing of the international search report  
14 May, 2002 (14.05.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-172063 A (旭化成工業株式会社)	1、3-8
A	1999.06.29、第1欄第2-19行、第12欄、第13-21行、第15欄第8-14行、第19欄第47行-第20欄第1行 (ファミリーなし)	2、9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456